

STN Karlsruhe

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN
 ACCESSION NUMBER: 1990-342856 [46] WPIDS
 DOC. NO. CPI: C1990-148620
 TITLE: Release paper with special surface stripes - by treating
 base paper with suspension of film-forming substances to
 which is added aq. emulsion of catalyst and, opt. white
 pigment.
 DERWENT CLASS: A82 F09 G02
 INVENTOR(S): FRILUND, L; REINHARDT, B; VIEHMEYER, V
 PATENT ASSIGNEE(S): (KAEM-N) KAEMMERER GMBH; (KAMM-N) KAMMERER F GMBH
 COUNTRY COUNT: 13
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
EP 396789	A	19901114	(199046)*				<--
R: AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE							
EP 396789	B1	19921230	(199301)	GE	7	D21H019-82	<--
R: AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE							
DE 58903181	G	19930211	(199307)			D21H019-82	
ES 2036746	T3	19930601	(199330)			D21H019-82	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
EP 396789	A	EP 1989-108274	19890509
EP 396789	B1	EP 1989-108274	19890509
DE 58903181	G	DE 1989-503181	19890509
		EP 1989-108274	19890509
ES 2036746	T3	EP 1989-108274	19890509

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
DE 58903181	G Based on	EP 396789
ES 2036746	T3 Based on	EP 396789

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1989-503181 19890509; EP
 1989-108274 19890509

REFERENCE PATENTS: 1.Jnl.Ref; US 2803613

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: D21H019-82
 SECONDARY: D21H019-32; D21H019-44

BASIC ABSTRACT:

EP 396789 A UPAB: 19930928

Modifying the surface of blank release paper (I) involves treating the paper strip, inside or outside the paper machine and using conventional applicators, with a suspension of film-forming substances (II) contg. up to 25% catalyst (calculated as solids) in the form of an aq. emulsion, opt. with addn. of white pigment.

Catalyst components are, e.g. Pt, Ru, Rh, Pd, Ir or cpds. thereof, esp. Pt halides such as PtCl₄, chloroplatinic acid, Na₂PtCl₆.4H₂O, and Pt-olefin, Pt-alcohol, Pt-alcoholate, Pt-ether, Pt-aldehyde, Pt-ketone or Pt-vinylsiloxane complexes, and Fe, Ni and Co carbonyls; 1-25 (pref. 3-10)% catalyst emulsion (w.r.t. solid) is added to conventional surface prepns. of (II), e.g. PV-alcohol, CMC, starch derivs., alginate and/or polymer dispersions (s).

USE/ADVANTAGE - The modified release paper is useful as a packaging

U.S. DEPARTMENT OF JUSTICE (USPTO)

STN Karlsruhe

material for sticky goods and bakery prods., for food packaging, for plastic laminates such as 'laminated sheet', chipboard, etc. and in the self-adhesive sector (claimed). The process provides a release paper with special surface lines (primer stripes) and with no additional anti-adhesive action.

0/0

FILE SEGMENT: CPI
FIELD AVAILABILITY: AB
MANUAL CODES: CPI: A11-B05D; A12-B03; F05-A06B; F05-A07; G02-A05C;
G03-B04

TRIPS TO THE BANK (ASPTO)

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 89108274.5

⑤① Int. Cl.⁵: **D21H 19/82, D21H 19/44**

⑳ Anmeldetag: 09.05.89

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.11.90 Patentblatt 90/46

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Anmelder: KÄMMERER GMBH
Römereschstrasse 33
D-4500 Osnabrück(DE)

⑦② Erfinder: Reinhardt, Bernd, Dr. Ing.
Bohnenkampstrasse 24
D-4500 Osnabrück(DE)
Erfinder: Frilund, Leif, Dipl. Ing.
Kurt-Schuhmacher-Strasse 43
D-4512 Wallenhorst(DE)
Erfinder: Viehmeyer, Volker
Albert-Schweitzer-Strasse 5
D-4500 Osnabrück(DE)

⑦④ Vertreter: Rücker, Wolfgang, Dipl.-Chem.
Alte Dorfstrasse 16
D-3160 Lehrte OT Arpke(DE)

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Trennrohpapieren mit speziellen Oberflächenstrichen.

⑤⑦ Beschrieben wird ein Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von Trennrohpapieren wobei innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine mittels üblicher Auftragsaggregate auf die Papierbahn eine Suspension von filmbildenden Substanzen, gegebenenfalls unter Zusatz eines Weißpigments, aufgetragen wird, welche bereits anteilig bis zu 25 % eines Katalysators in Form einer wäßrigen Emulsion enthält.

EP 0 396 789 A1

Verfahren zur Herstellung von Trennrohpapieren mit speziellen Oberflächenstrichen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trennrohpapieren mit speziellen Oberflächenstrichen (Primerstriche) innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine.

Es ist bekannt, Trennrohpapiere innerhalb der Papiermaschine zu beschichten. Dazu werden übliche Imprägnier- oder Oberflächenlösungen aus Polyvinylalkohol (PVA), Stärkederivaten, Carboxymethylcellulose (CMC), Alginat, Protein u.a.m. sowie Polymerdispersionen (Latices) allein oder in Kombination mit bekannten Auftragsvorrichtungen wie Walzen-, Klingen- oder Luftbürsten-Auftragswerke oder Tauchimprägnier-
 5 vorrichtungen auf die Papieroberfläche aufgetragen. Je nach Konzentration, Temperatur und Viskosität dieser Beschichtungsmassen wird eine reine Oberflächenabdeckung des Papiers, eine teilweise oder vollständige Penetration der Beschichtungsmassen in das Rohpapier erreicht (s. "Coating" (1986), Nr. 7, S. 218-221
 10 sowie (1986), Nr. 8, S. 262-268).

Trennrohpapiere können aber auch mit Pigment-Bindemittel Kombinationen mit den bereits genannten Auftragsvorrichtungen beschichtet werden. Dazu werden vorwiegend Latices als Bindemittel und Weißpigmente wie Kaolin und/oder Calciumcarbonat verwendet (s. "Coating" (1987), Nr. 10, S. 366-372 und (1987),
 15 Nr. 11, S. 396-398).

Es ist weiterhin bekannt, Trennrohpapiere innerhalb der Papiermaschine mit wäßrigen Silikonsystemen (Emulsionen) zur Erzielung einer gewissen Abhäsivwirkung zu beschichten, wobei diesen wäßrigen Silikon-
 20 systemen verschiedene Filmbildner und Verdickungsmittel, meist PVA oder CMC, zugemischt werden können. Das verwendete Silikonharz bildet dabei aber immer die Hauptkomponente, da es die Abhäsivwirkung der so beschichteten Papiere mit speziellem Verwendungszweck (z.B. Backtrennpapiere, Sackpapiere mit hydrophoben Eigenschaften u.a.m.) primär beeinflusst.

Diese so beschichteten Papiere sind jedoch nicht für den technischen Sektor mit dem dort geforderten streng definierten und reproduzierbaren Trennkraftniveau einsetzbar. Dafür muß auf separaten Beschich-
 25 tungsanlagen eine Silikonisierung, u.a. mit Silikonemulsionen, erfolgen. Die meist 40..50 %igen wäßrigen, thermisch vernetzbaren Emulsionen werden dann mit bekannten Auftragsvorrichtungen, wie z.B. der Rasterwalze, auf das Rohpapier aufgetragen.

Die wäßrigen Silikonsysteme enthalten als Basispolymer Organopolysiloxane, z.B. Polydimethylsiloxane, denen Katalysatoren, Vernetzer (z.B. auf der Basis von Methylwasserstoffsiloxanen), gegebenenfalls noch Haftmittel (z.B. wasserlösliche reaktive Silanester) sowie "Controlled Release"-Additive zugesetzt werden (s.
 30 "Adhäsion" (1973), Nr. 7). Die Hersteller dieser wäßrigen Silikonsysteme bieten vorwiegend bereits das Basispolymer mit Vernetzer- oder Katalysatorzusatz an (Vernetzer- bzw. Katalysatoremulsionen). Die weiteren Komponenten werden dann erst kurz vor der Verwendung (Rohpapierbeschichtung) vom Verarbeiter zugesetzt, um die gewünschten Abhäsiveigenschaften der so beschichteten Papiere zu erreichen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es jedoch, innerhalb der Papiermaschine Trennrohpapiere mit speziellen Oberflächenstrichen, aber ohne irgendwelche zusätzlichen Abhäsivwirkungen herzustellen, die
 35 eine bessere Haftung und schnellere Vernetzung nachfolgender üblicher separater Beschichtungen mit den unterschiedlichsten Silikonharzen ermöglichen.

Gelöst wird die Aufgabe dadurch, daß innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine mittels üblicher Auftragsaggregate auf die Papierbahn eine Suspension von filmbildenden Substanzen, gegebenenfalls unter
 40 Zusatz von Weißpigmenten aufgetragen wird, welche anteilig bis zu 25 % (fest gerechnet) Katalysator in Form einer wäßrigen Emulsion enthält.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein relativ geringer Zusatz von Katalysatoren in Form von wäßrigen Katalysatoremulsionen zu üblicherweise verwendeten Oberflächenpräparationen für Trennrohpapiere zu Verbesserungen der Haftung und Vernetzung nachfolgender separater Silikonaufräge unterschied-
 45 lichen chemischen Aufbaus führt, ohne daß dem so erfindungsgemäß oberflächenbehandelten (primergestrichenen) Trennrohpapier dadurch zusätzliche abhäsive Eigenschaften verliehen worden wären.

Als Katalysatorkomponente für die wäßrige Emulsion können beispielsweise folgende Substanzen eingesetzt werden:

Feinteiliges Platin, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium und Verbindungen oder Komplexe dieser Elemente, insbesondere Platinhalogenide wie PtCl_4 , Platin(IV)-chlorsäure und $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Platin-Olefin-
 50 Komplexe, Platin-Alkohol-oder Platin- Alkoholat-Komplexe, Platin-Äther-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe und Platin-Vinyl-Siloxan-Komplexe; ferner Eisen-, Nickel- und Kobaltcarbonyle.

Nachfolgende Beispiele verdeutlichen diese unerwarteten Reaktionen besser.

Beispiel 1

a) Es wird eine Mischung aus 22 g Polyvinylalkohol und 3 g Carboxymethylcellulose in 475 g Wasser in einem Glasbehälter angesetzt und im Wasserbad auf 90 °C aufgewärmt. Die Kochzeit der PVA-CMC-Suspension beträgt 20 min, wobei sich CMC und PVA völlig im Wasser lösen. Nach dem Kochvorgang wird unter Rühren 3 g von mindestens 3 Si-gebundenen Wasserstoffatomen je Molekül aufweisenden Organopolysiloxan als Basispolymer mit einem Zusatz von Pt-Katalysator in Form einer 40 %igen Emulsion zugegeben. Die pH-Wert-Einstellung dieser Mischung auf 4,0 erfolgte mit Schwefelsäure.

Die auf diese Weise hergestellte Dispersion wird mit einer Laborleimpresse auf ein unsatiniertes Silikonrohnpapier mit einem Flächengewicht von 66 g/m² aufgetragen. Das Auftragsgewicht ist etwa 1,5 g/m² (fest gerechnet). Das ungestrichene Rohpapier wies einer Porosität nach Schopper von ca. 60 ccm³/min und einen Leimungsgrad nach Cobb-Unger von 50 g/m² auf.

Nach erfolgter Trocknung und Wiederbefeuchtung wurde das damit oberflächenbehandelte Papier in einem Zweiwalzen-Laborkalender satiniert. Der Liniendruck betrug dabei 4000 dN/cm. Die Oberflächentemperatur der Stahlwalze betrug 100 °C.

b) Das so erhaltene Papier wurde in einem Laborverfahren silikonisiert. Die Silikonisierung erfolgte mit einem Rakelauftragsgerät des Typs KCC 302, das mit Hilfe verschiedener drahtumwickelter Metallstäbe das jeweilige Silikon mit konstanter Geschwindigkeit auf die Papierbogen aufträgt.

Für die Silikonbeschichtung wurde ein herkömmliches lösungsmittelfreies Polysiloxansystem mit folgender Zusammensetzung eingesetzt:

100 Teile Basispolymer-Silikon der Fa. Wacker

80 Teile Testbenzin (Siedebereich 60-80 °C)

2,5 Teile Vernetzer

1,0 Teile Katalysator

Die Silikonauftragsmenge betrug etwa 1 g/m² (fest gerechnet).

Zur Vernetzung der aufgetragenen Silikonschicht wurde das beschichtete Papier in einem bei 150 °C betriebenen Umluftofen auf ein Metallsieb gelegt.

Die Vernetzungszeit wurde unterschiedlich eingestellt, um den Einfluß der Katalysatoremulsionen auf den Vernetzungs- und Verankerungsvorgang zu verfolgen. In der nachstehenden Tabelle 1 sind nur die kürzesten Vernetzungszeiten aufgezeichnet, bei denen noch eine völlige Aushärtung und Verankerung (Haftung) der Silikonschicht gewährleistet ist. Die bei verschiedenen Zeiten gehärteten Papiermuster wurden sofort einem Rubbeltest unterworfen, wobei mit dem Finger 8-10 mal über den Silikonfilm gerieben wird. Der Druck wird so gewählt, daß sich die Fingerspitze beim Reiben deutlich erwärmt. Eine Störung in der Silikonbeschichtung zeigt sich in Form von abgeriebenen Wülsten ("rub off") und als matte Stelle ("smear"), wenn man den Papierbogen unter dem Schräglicht betrachtet.

Als Vergleichspapier (Nullprobe), d.h. ein Papier ohne Zusatz von Katalysatoren, wurde ein Papier eingesetzt, das ebenfalls die oben beschriebenen Behandlungsstufen durchlaufen hatte, aber keine weiteren Zusätze in der PVA/CMC-Lösung enthielt.

Beispiel 2

Die Arbeitsweise des Beispiels 1 wurde wiederholt. Nach Zugabe der Katalysatoremulsion wurde jedoch der pH-Wert mit Hilfe von Ammoniak auf 9,0 angehoben. Die Ergebnisse der Vernetzungstests sind aus der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 3

Die Arbeitsweise des Beispiels 1 wurde wiederholt, aber anstelle einer Beschichtung des Versuchspapiers mit dem in Teil b) des Beispiels 1 beschriebenen lösungsmittelfreien Silikonssystem wurde ein lösungsmittelhaltiges System mit folgender Zusammensetzung gewählt:

74 Teile Testbenzin

20 Teile Basispolymer-Silikon

0,2 Teile Vernetzer

0,8 Teile Katalysator

Die Silikonisierung erfolgte analog Beispiel 1, Teil b) mit einem Laborrakelgerät, wobei der Silikonauftrag wiederum etwa 1 g/m² (fest gerechnet) betrug. Die ermittelten kürzesten Vernetzungszeiten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 4

Die Arbeitsweise des Beispiels 2 wurde wiederholt. Die Laborsilikonisierung erfolgte jedoch mit dem in Beispiel 3 beschriebenen Lösungsmittelhaltigen Silikonsystemen. Die minimal erforderlichen Vernetzungszeiten sind der Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiel 5

Die Arbeitsweise des Beispiels 1 wurde wiederholt. Zu der Lösung aus 22 g Polyvinylalkohol und 3 g Carboxymethylcellulose in 475 g Wasser wurde jedoch unter Rühren statt 3 g diesmal 6 g Katalysatoremulsion zugegeben. Der ph-Wert dieser Mischung wurde wiederum mit Schwefelsäure auf 4,0 eingestellt. Die weitere Verarbeitung entsprach der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise. Die Ergebnisse des Vernetzungstests sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 6

Die Arbeitsweise des Beispiels 5 wurde wiederholt, der ph-Wert der Strichmischung jedoch mit Ammoniak auf 9,0 angehoben. Die Ergebnisse der Vernetzungsprüfung gehen aus der Tabelle 1 hervor.

Beispiel 7

Die Arbeitsweise des Beispiels 5 wurde wiederholt. Das Versuchspapier wurde jedoch mit einem Lösungsmittelhaltigen Silikonsystem der Firma ICI beschichtet. Die Zusammensetzung dieser Beschichtungsmasse ist bereits in Beispiel 3 beschrieben worden. Die Ergebnisse der Vernetzungsprüfung sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 8

Die Arbeitsweise des Beispiels 6 wurde wiederholt. Die Laborsilikonisierung erfolgte jedoch mit dem in Beispiel 3 beschriebenen Lösungsmittelhaltigen Silikonsystem. Die erforderlichen kürzesten Vernetzungszeiten sind in der Tabelle 1 zu entnehmen.

Beispiele 9 - 12

Als Vergleich (Nullprobe) wurden Papierproben herangezogen, die mit einer Mischung, bestehend aus 22 g Polyvinylalkohol und 3 g Carboxymethylcellulose in 475 g Wasser, aber ohne jegliche Zugabe von Katalysatoremulsion, oberflächenveredelt worden waren. Die ph-Werte dieser Oberflächenpräparationen wurden sowohl auf 4,0 als auch auf 9,0 eingestellt. Die Laborsilikonisierung erfolgte mit den im Teil b) des Beispiels und im Beispiels 3 beschriebenen Katalysatoremulsionen. Die erforderliche minimale Vernetzungskraft ist aus der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Beispiel	ph-Wert der Oberflächenpräparation		kürzeste Vernetzungszeit in s, bei der eine völlige Aushärtung gegeben ist (150 °C)	
	4,0	9,0	LF*	LH*
1	x		5	
2		x	5	
3	x			5
4		x		10
5	x		3	
6		x	3	
7				5
8				10
9,10 (Nullprobe)	x		10	20
11,12 (Nullprobe)		x	15	20

*LF = lösungsmittelfreies Silikonsystem) jeweils ca. 1g/m² (fest)
 LH = lösungsmittelhaltiges Silikonsystem) Silikonantrag

25 - Ansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenmodifikation von Trennrohpapieren, dadurch gekennzeichnet, daß innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine mittels üblicher Auftragsaggregate auf die Papierbahn eine Suspension von filmbildenden Substanzen, gegebenenfalls unter Zusatz von Weißpigmenten aufgetragen wird, welche
 30 anteilig bis zu 25 % (fest gerechnet) Katalysator in Form einer wäßrigen Emulsion enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatorkomponente beispielsweise Platin, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium und Verbindungen der Komplexe dieser Elemente, insbesondere Platinhalogenide wie PtCl₄, Platin(IV)-chlorsäure und Na₂PtCl₆·4H₂O, Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol- oder Alkoholat-Komplexe, Platin-Äther-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-
 35 Komplexe und Platin-Vinylsiloxan-Komplexe; ferner Eisen-, Nickel- und Kobaltcarbonyl verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß diese Katalysatoren in Form von wäßrigen Katalysatoremulsionen in Anteilen von 1 bis 25 % (fest gerechnet), vorzugsweise in Anteilen von 3 bis 10 % üblichen Oberflächenpräparationen aus filmbildenden Substanzen für Trennrohpapiere wie z.B. Polyvinylalkohol, Carboxymethyl cellulose, Stärkederivate, Alginat oder Polymerdispersionen (Latices) allein
 40 oder in Kombination in einem ph-Bereich von 2 bis 11, vorzugsweise 4 bis 9,5, zugesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß diese Katalysatoren in Form von wäßrigen Katalysatoremulsionen in Anteilen von 1 bis 25 % (fest gerechnet), vorzugsweise in Anteilen von 3 bis 10 % üblichen pigmentierten Beschichtungsmassen aus Bindemitteln, wie z.B. Copolymerdispersionen (Latices) auf der Basis von Acrylsäure, Acrylsäureester, Acrylnitril, Vinylacetat und/oder Styrol, Polyvinylal-
 45 kohol, Carboxymethylcellulose oder Polyvinylalkohol allein oder in Kombination mit Weißpigmenten, z.B. Kaolin, Calciumcarbonat, Titandioxid allein oder in Kombination, in einem ph-Bereich von 5 bis 11, vorzugsweise 7 bis 9,5, zugesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Oberflächenantrag mittels üblicher Auftragsaggregate, basierend z.B. auf dem Walzen- (z.B. Leimpresse) und/oder Rakel - (z.B. Blade)
 50 Prinzip, auf eine bereits gebildete Papierbahn mit einem Restfeuchtegehalt zwischen 1 und 14 %, vorzugsweise 2 bis 8 %, innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine erfolgt.

6. Verwendung eines Trennrohpapieres hergestellt nach dem Verfahren nach Anspruch 1 bis 5 als Verpackungsmaterial für klebrige Güter, für Backwaren, Lebensmittelverpackungen, für Kunststofflaminat
 wie sogenannte Schichtstoffplatten, Spannplatten oder dergleichen und für den Selbstklebesektor.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 10 8274

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	ABIPC, Band 57, Nr. 6, Dezember 1986, Seite 815, Zusammenfassung 7262; J. BATHA et al.: "Silicone coating of paper with aqueous emulsions"		D 21 H 19/82 D 21 H 19/44
A	US-A-2 803 613 (W.S. KATHER et al.)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D 21 H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15-12-1989	Prüfer SONGY O.M.-L.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	